

(12) NACH DEM VERTRÄG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040259 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷:

C10

4) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04158

(22) Internationales Anmeldedatum: .
6. November 2002 (06.11.2002)

(61) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
 MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
 SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
 VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
 GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
 eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
 TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
 DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
 SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
 GN, GO, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Angaben zur Priorität:
101 55 643.8 8. November 2001 (08.11.2001) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BODY FOR ISOLATING A CONSTITUENT CONTAINED IN A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung: KÖRPER FÜR DIE SEPARATION EINER IN EINEM GASGEMISCH ENTHALTENEN KOMPONENTE

(57) Abstract: The invention concerns a body for isolating a constituent contained in a gas mixture, the gas mixtures may be crude gases containing hydrocarbons such as natural gas, or exhaust gases. The invention is characterized in that the bodies used are designed to enable isolation of constituents of gas mixtures, for long periods of time, with approximately constant efficiency. Therefore, inventive body has, for achieving isolation, active zones in the form of a porous shell. Said bodies having a porous shell can be installed in a device, and, inside a container can be provided at least a bed formed by a supply of said bodies, through which the gas mixture passes to enable isolation of the unwanted constituent. The invention is particularly advantageous for isolating sulphur compounds contained in gas mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. Gemäß der gestellten Aufgabe sollen mit den erfundungsgemäßen Körpern Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können. Dabei weist der erfundungsgemäße Körper für die Separation aktive Bereiche, die aus einer porösen Schale gebildet sind, auf. Diese eine poröse Schale aufweisenden Körper können in einer Vorrichtung eingesetzt werden und innerhalb eines Behälters mindestens ein aus einer Schüttung dieser Körper gebildetes Bett vorhanden sein, durch das das Gasgemisch zur Separation der unerwünschten Komponente geführt wird. Die Erfindung ist insbesondere vorteilhaft für die Separation von Schwefelverbindungen aus Gasgemischen geeignet.

Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente

Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. So können in solchen Gasgemischen enthaltene schädliche Komponenten, wie z.B. 5 Schwefel auch in Form von Verbindungen entfernt werden, um das Gasgemisch bei der weiteren Nutzung und Verarbeitung frei von negativen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen oder von schädlichen Komponenten 10 freies Gas an die Umwelt abzugeben.

Außerdem können auch Stickstoff oder Stickoxide separiert werden, um einmal die Verbrennungseignung zu verbessern oder nahezu stickoxidfreie Abgase an die Umwelt abzugeben. 15

Des weiteren können auch Phosphor, Halogene oder deren Verbindungen separiert werden. 20

Für die Separation der unterschiedlichen Komponenten sind eine Vielzahl von Lösungen bekannt, wobei für die jeweilige zu separierende elementare oder als chemische Verbindung vorliegende Komponente unterschiedliche chemische Reaktionen oder auch physikalische Effekte ausgenutzt werden. 25

In vielen Fällen werden solche Gasgemische mittels fester Stoffe gereinigt, wobei die Separation durch Sorption erfolgt. Hierbei spielt die jeweils ausnutzbare Oberfläche des verwendeten Stoffes eine Rolle, um eine höhere Separationskapazität zu sichern. Bekanntermaßen lässt sich eine Oberflächenvergrößerung 30 35

durch die geometrische Gestaltung und insbesondere die spezifische Oberfläche eines Stoffes durch die Porosität beeinflussen.

5 Bekanntermaßen verhalten sich aber Porosität und mechanische Festigkeit genau entgegengesetzt, so dass bezüglich der Porosität Grenzen gesetzt sind. Auch der Verwendung von festigkeitserhöhenden Bindemitteln sind Grenzen gesetzt, da diese die Separationseigenschaften negativ beeinflussen.
10

Für die Separation von Komponenten werden bisher entsprechend geeignete Stoffe, überwiegend chemische Verbindungen als Granulat in den verschiedensten Korngrößen eingesetzt und eine günstige Porosität, häufig durch entsprechende Sinterung eingestellt.
15

Das zu reinigende oder von einer Komponente zu befreieende Gasgemisch wird dann durch ein aus einer Schüttung des Granulates gebildetes Festbett geführt und die jeweilige zu separierende Komponente sorbiert. Das Bett bildet dabei für den Gasstrom eine Drosselstelle, so dass ein von der Korngröße und der Dimensionierung des Bettes beeinflußter Staudruck an der Eintrittseite zu verzeichnen ist. Dies erfordert eine erhöhte Leistung für die Gasförderung. Infolge einer verringerten mechanischen Festigkeit des porös verwendeten Stoffes tritt Abrieb auf, der die Gasströmung behindert und dieser Effekt die Nutzungsdauer eines Bettes stark begrenzen kann, so dass ein Austausch in relativ kurzen Zeitintervallen erforderlich ist.
20
25
30

Bekanntermaßen weist jeder zur Separation geeignete Stoff, im wesentlichen von der nutzbaren Oberfläche und Masse beeinflußt eine begrenzte Separationskapazität auf.
35

zität und einen Sättigungsbereich auf, so dass eine vollständige Nutzung in der Regel nicht erfolgen kann.

5 Bei der Separation ist es außerdem gewünscht über einen längeren Zeitraum eine annähernd gleichmäßige Separationsleistung zu gewährleisten. Dies bedeutet eine nahezu konstante Menge (Masse) der Komponente pro Zeit zu separieren. Hier weisen bekannte Lösungen jedoch starke Defizite auf, da im Laufe der Nutzung die Separationsleistung reduziert ist und dieser Effekt bereits lange vor Erreichen der Sättigungsgrenze auftritt. Ein Nutzer muss entweder einen verringerten Reinheitsgrad des behandelten Gases oder eine kürzere effektive Nutzungsdauer in Kauf nehmen. Letzteres bedeutet in der Regel, dass der Zyklus Separation - Regeneration in kürzeren Zeiträumen durchgeführt werden muss, was selbstverständlich mit erhöhten Anlagen- und Betriebskosten verbunden ist.

10
15
20 Es ist daher Aufgabe der Erfindung eine Lösung vorzuschlagen, mit der Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können.

25
30 Erfnungsgemäß wird diese Aufgabe mit gemäß Anspruch 1 ausgebildeten Körpern gelöst, die in einer Vorrichtung gemäß dem nebengeordneten Anspruch 13 einsetzbar und entsprechend der nebengeordneten Anspüche 21 bis 24 verwendbar sind.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen können mit den in den untergeordneten Ansprüchen genannten Merkmalen erreicht werden.

35 Erfindungsgemäß sollen Körper für die Separation be-

stimmter Komponenten aus Gasgemischen eingesetzt werden, deren für die Separation aktiver Bereich in Form einer porösen Schale ausgebildet ist.

5 Diese Schale kann mindestens einen Hohlraum oder mindestens einen für die Separation nicht aktiven Kern allseitig umschließen, so dass ein geschlossener Körper gebildet wird. Dabei sollen unter den Begriff Hohlraum nicht die einzelnen Poren fallen.

10 Dieser Körper ist besonders bevorzugt sphärisch gekrümmmt und kann so auch als Hohlkugel ausgebildet sein. Dabei ist eine solche Kugelform nicht nur wegen der Kugelgeometrie mit großer Oberfläche vorteilhaft, sondern bietet auch strömungstechnisch günstige Verhältnisse, wenn ein Gasgemisch bei der Separation durch ein aus solchen Körpern gebildetes Bett geführt wird, da ein entsprechend reduzierter Staudruck an der Eintrittseite eines solchen Bettet erreicht werden kann.

15 Neben diesen Eigenschaften kann auch formbedingt eine erhöhte mechanische Festigkeit bei geringerer Masse erreicht werden.

20 25 Die erfindungsgemäßen Körper können ggf. auch Hohlzylinder sein.

30 In überraschender Weise kann die Schalenform mit entsprechend begrenzter Dicke, bis maximal 5mm, bevorzugt kleiner 2 mm auch eine fast konstante Separationsleistung über einen großen nutzbaren Zeitraum sichern, wobei dies zumindest bis in die Nähe der Sättigungsgrenze gewährleistet ist. Dadurch können die Separationsqualität verbessert, demzufolge auch der Reinheitsgrad des behandelten Gases konstant gehalten

und außerdem die Betriebskosten reduziert werden.

5 Eine Nutzung der erfindungsgemäßen Körper für die Separation kann zumindest bis zu einer Beladung erfolgen, die in der Nähe der Sättigungsgrenze liegt, ohne dass die Gasreinheit wesentlich beeinflusst wird.

10 Körper in Kugelform können auf an sich bekannte Art und Weise hergestellt werden. Dabei wird ein Pulver, das im wesentlichen aus einem für die jeweilige zu separierende Komponente geeigneten Stoff besteht als Dispersion/Suspension auf einen kugelförmigen Kern aufgebracht und nach einem Trocknen einer Sinterung unterzogen. Der Kern kann aus einem für die Separation inaktiven Material bestehen, wobei jedoch das thermische Verhalten dieses Stoffes unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung und Schwindung beim Sintern beachtet werden sollte, um Rissbildungen der Schale möglichst zu vermeiden. Der Kern kann auch aus einem organischen Material, z.B. vorgesäumtes Polystyrol bestehen, das bei Temperaturen unterhalb 20 700 ° C sicher ausgetrieben werden kann, so dass in diesen Fällen die Körper als Hohlkugeln vorliegen.

25 Bei Körpern in Kugelform sollte das Verhältnis Außen-durchmesser zu Schalendicke im Bereich 2 zu 1 bis 10 zu 1 liegen, wobei die kleineren Verhältnisse bei kleinen Außendurchmessern der Körper zu bevorzugen sind. Die Schalendicke sollte möglichst nicht grösser als 3 mm sein, wobei eine Obergrenze von 8 mm nicht überschritten werden sollte.

30 35 Die mechanische Festigkeit und Porosität der Schale kann durch das verwendete Pulver, insbesondere dessen Korngröße, ggf. mit Zusätzen die in der Schale verbleiben und die Sinterbedingungen, beeinflusst wer-

den. Dabei sollte die Sinterung so durchgeführt werden, dass eine gerade ausreichende mechanische Festigkeit mit möglichst hoher Porosität erreicht werden.

5

Die äußereren Abmessungen (Außendurchmesser) und die Masse der erfindungsgemäßen Körper können, die jeweilige Applikation berücksichtigend variiert werden, wobei die Porosität konstant gehalten werden kann.

10

Dem Pulver können an sich bekannte Sinterhilfsmittel, z.B. SiO_2 zugegeben werden. Dabei sollte der Anteil von SiO_2 kleiner 10 Masse-%, bevorzugt kleiner 5 Masse-% sein.

15

Die Schale kann aus verschiedenen Stoffen gebildet werden. Sie kann aus Metalloxiden oder Metallocidge mischen gebildet werden, wobei Oxide II-wertiger Metalle bevorzugt sind. So kann beispielsweise für die Separation von Schwefel in Form von Schwefelwasser stoff mit Oxiden II-wertiger Metalle (z.B. Cu, Fe, Co, Ni, Zn) durch chemische Umwandlung aus einem Gas gemisch, wie beispielsweise Erdgas separiert werden.

25

So reagieren beispielsweise ZnO mit H_2S zu ZnS und H_2O . Dabei ist ZnS chemisch stabiler als H_2S und kann in fester Form am Körper gehalten werden.

30

Bei einer in bestimmten Zeitabständen, möglichst vor Erreichen der Sättigungsgrenze durchzuführenden Regeneration kann ZnS mit H_2O zu Schwefelsäure reagieren, wobei sich gleichzeitig wieder ZnO in der Schale bildet, das für eine neue Separation genutzt werden kann.

35

Insbesondere für die Separation von H_2S , der in höhe-

ren Konzentrationen in einem Gasgemisch enthalten ist, können neben Körpern, deren Schale im Wesentlichen aus ZnO gebildet ist, auch Körper aus Al₂O₃ als Katalysator eingesetzt werden. Dabei kann das Al₂O₃ 5 ebenfalls die Schale eines solchen Körpers bilden. Mit diesen Katalysatoren und den ZnO-Körpern kann dann der sogenannte Claus-Prozess durchgeführt werden, bei dem SO₂ und 2H₂S katalytisch zu 3S und 2H₂O reagieren.

10

Für die Separation von Schwefelverbindungen können auch bestimmte an sich ebenfalls bekannte Zeolithe eingesetzt werden.

15

Zeolithe, wie sie beispielsweise in US 6,197,092 bezeichnet sind, können als sogenannte Molekularsiebe auch für die Separation von Stickstoff eingesetzt werden, wobei dies vorteilhaft mittels eines dort ebenfalls erwähnten Druck-Wechsel-Adsorptions- 20 Prozesses (Pressure-Swing-Adsorption - PSA) erfolgen kann.

Auch Phosphor, Halogene oder deren Verbindungen können mit solchen Molekularsieben separiert werden.

25

Sollen Stickoxide, beispielsweise aus einem Abgasstrom separiert werden kann als Schalenmaterial BaCO₃ eingesetzt werden, das mit NO₂ zu BaO reagiert. Auch hier ist eine Regeneration möglich. Dabei wird das gebildete BaO erwärmt (T ca. 450 ° C) und es kann mit Kohlenstoffverbindungen (z.B. CO₂) wieder BaCO₃ 30 gebildet werden.

35

Für die Separation anderer Elemente oder Verbindungen können aber auch andere Carbonate eingesetzt werden.

Da bei der Regeneration bzw. auch bei der Separation überwiegend bei erhöhten Temperaturen gearbeitet wird, wirkt sich die verringerte Masse der im wesentlichen aus den Schalen gebildeten erfindungsgemäßen Körper durch Reduzierung der erforderlichen Wärmeenergie günstig aus. Selbstverständlich ist auch der erforderliche Materialeinsatz des für die Separation benutzten Stoffes kleiner. Dabei wird mit geringerer Stoffmasse annähernd die gleiche Menge des jeweiligen Stoffes aus dem Gasgemisch aufgenommen und kann separiert werden.

Die erfindungsgemäßen Körper können aber auch zur Gasstrocknung eingesetzt werden und z.B. Wasser oder Wasserdampf einem Gas/Gasmisch entziehen.

Die erfindungsgemäßen Körper können in Vorrichtungen eingesetzt werden, bei denen in Behältern durch die ein Gasgemisch für die Separation geführt wird, mindestens ein aus einer Schüttung der Körper als sogenanntes Festbett ausgebildet ist. Die Körper können aber auch, insbesondere wegen ihrer erhöhten Festigkeit bei gleicher Porosität, ein Wirbel- oder Fluidbett bilden, wobei das Gasgemisch mit einem erhöhten Volumenstrom eingesetzt wird. Ein solches Bett kann auch durch durch infolge von Gravitations- oder mechanischen Kräften bewegten Körpern gebildet werden. Die Körper können dabei kontinuierlich dem für die Separation aktiven Bereich eines solchen Bettes zugeführt, mit der zu separierenden Komponente beladenene Körper aus dem Bett abgeführt, einer Regeneration zu- und im Kreislauf rückgeführt werden.

Dabei strömt das Gasgemisch zur Separation durch dieses Bett und es wird dort durch chemische und/oder physikalische Effekte eine Komponente gehalten, so

dass aus diesem Bett oder einer Kaskade mehrerer solcher Betten austretendes Gas weitestgehend von dieser Komponente frei ist.

5 Wird die Sättigungsgrenze der Körper im Bett bzw. den Betten für die jeweilige zu separierende Komponente fast erreicht, ist die Durchführung einer Regeneration erforderlich. Dies kann durch Wärmezufuhr, also Beheizung der Betten bzw. der gesamten Behälter erreicht werden. Insbesondere bei gebildetem ZnS kann die Regeneration auch durch eine Zufuhr von Wasser erfolgen. Dabei kann Wasserdampf oder auch Wasserdampf enthaltendes Fluid durch das Bett geführt werden, um die Rückbildung von ZnS zu ZnO auszulösen.

15 Um eine kontinuierliche Gasreinigung/Separation durchführen zu können, ist es vorteilhaft mindestens zwei solcher Behältnisse in gleicher Ausführung parallel zueinander anzurufen und alternierend zu betreiben. Demzufolge wird in einem der Behältnisse eine Gasreinigung/Separation durchgeführt, währenddessen im anderen die Regeneration der Körper erfolgt. Dabei sollte zumindest die für die Regeneration erforderliche Zeit kleiner als die Zeit bei der ein signifikanter Abfall der Separationsleistung mit verringerter Beladung pro Zeit im jeweils anderen Behälter auftritt, sein. Der Gasstrom kann so durch entsprechendes Schalten von Ventilen durch den jeweiligen Behälter geführt und so eine gleiche Reinheit des austretenden Gasstromes bezüglich der entsprechenden Komponente erreicht werden.

35 Das Umschalten von einem auf den anderen Behälter kann zeitgesteuert aber auch geregelt erfolgen, wobei im letztgenannten Fall im austretenden Gasstrom die Konzentration der entsprechenden Komponente bestimmt

und bei Überschreiten eines Grenzwertes das Umschalten des Gasstromes in einen anderen Behälter initiiert wird.

5 Die Körper, die als Schüttung das eine oder mehrere Betten bilden, können in jeweils einem Bett zumindest annähernd gleiche Aussenabmessungen/Aussendurchmesser aufweisen. In mehreren eine Kaskade bildenden Betten können Körper mit unterschiedlichen Abmassen eingesetzt sein und es besteht die Möglichkeit in einem Bett Körper mit unterschiedlichen Aussenabmessungen/Aussendurchmessern einzusetzen.

10 15 In jedem Fall sollten die Strömungsbedingungen des Gasgemisches beim Durchströmen jedoch so beeinflusst werden, dass der Druckabfall möglichst klein gehalten wird und trotzdem eine für die Separation ausreichende Kontakt- bzw. Verweilzeit in den Betten gegeben ist.

20 25 Die erfindungsgemäßen Körper sollten in den Betten, unter Verzicht auf Bindemittel, als lose Schüttung vorliegen.

30 35 Vorteilhaft kann in den Betten auch ein katalytisch wirkender Stoff zusätzlich vorhanden sein, mit dem die Separation erleichtert, ermöglicht und ggf. die erforderliche Reaktionszeit bzw. zugeführte Energie reduziert werden kann.

Ein solcher katalytisch wirkender Stoff, beispielsweise Platin kann auch an der Oberfläche solcher Körper vorhanden oder ein solcher Körper damit dotiert sein.

So kann beispielsweise Stickstoffmonoxid katalytisch

zu Stickstoffdioxid oxidiert und Stickstoffdioxid durch chemische Reaktion mit BaCO₃ aus einem Abgas separiert werden.

5 Nachfolgend soll die Erfindung beispielhaft erläutert werden.

Dabei zeigen:

10 Figur 1 ein Diagramm des zeitlichen Verlaufs der Separationsleistung eines Vergleichsbeispiels und

Figur 2 ein Diagramm des zeitlichen Verlaufs der Separationsleistung der mit erfindungsgemäßen Körpern ermittelt wurde.

15 Insbesondere die kontinuierliche Separationsleistung, die mit erfindungsgemäßen Körpern für die Separation von Schwefelwasserstoff aus einem Gasgemisch erreichbar ist, soll gegenüber an sich vergleichbaren Körpern nachgewiesen werden.

20 25 Dabei wurden einmal Vollkugeln, als Vergleichsbeispiel und zum anderen Hohlkugeln, als erfindungsgemäße Körper hergestellt.

In beiden Fällen wurde ZnO mit 2 Masse-% SiO₂ zu Kugeln verarbeitet. Die Vergleichskugeln wiesen einen Aussendurchmesser zwischen 2,3 und 2,4 mm und die erfindungsgemäßen Hohlkugeln einen Aussendurchmesser von ca. 2,9 mm auf. Der Innendurchmesser der erfindungsgemäßen Hohlkugeln lag bei ca. 1 mm, so dass die separationsaktive Schale eine Dicke von ca. 0,9 mm aufwies. Beide Arten von Körpern wurden unter gleichen Bedingungen hergestellt, was insbesondere die verwendeten Ausgangspulver und das Sintern betrifft.

Demzufolge konnte eine gleiche Porosität von ca. 78 % eingestellt werden. Die Schüttdichte lag bei den Vergleichskörpern bei 0,85 g/ml und bei den erfindungsgemäßen Körpern bei 0,79 g/ml. Die spezifische Bruchfestigkeit der erfindungsgemäßen Hohlkörper lag bei 2,9 MPa, wohingegen die Vollkugeln lediglich 1,99 MPa erreichten. Die spezifische Oberfläche der Vergleichskörper betrug 41,7 m²/g und die der erfindungsgemäßen Körper 48,6 m²/g.

10

In beiden Fällen wurde eine Schüttung solcher Körper mit einer Gesamtmasse von 870 g Vergleich und 1.140 g (Erfindung) einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Stickstoffatmosphäre ausgesetzt. Dabei wurden kontinuierlich bei einem Druck von einem bar über Atmosphärendruck Volumenströme von 17,0 ml/min Stickstoff und 7,0 ml/min Schwefelwasserstoff zugeführt.

15

20

Die Temperatur wurde konstant auf 400 °C gehalten.
Die Beladung wurde über die Zeit in mg gemessen.

25

Dabei konnte nach einer versuchsbedingten Einlaufphase ein wesentlich konstanterer Anstieg der Masse an der aus erfindungsgemäßen Körpern gebildeten Schüttung festgestellt werden.

30

35

Im Gegensatz fällt der Anstieg der die Separation von Schwefelwasserstoff aus dem Gasgemisch representierenden Massezunahme, zumindest nach Erreichen von ca. 50 % der maximalen Separationskapazität, also vor Erreichen der Sättigungsgrenze bei den vollen Vergleichskörpern deutlich geringer aus. Daraus resultiert, dass nach einer gewissen Zeit deutlich weniger Schwefelwasserstoff separiert und chemisch in ZnS umgewandelt werden kann, als dies mit den erfindungsgemäßen hohlen kugelförmigen Körpern möglich ist.

Bei beiden Untersuchungen konnte eine Gesamtmasse von 332 g/l Schwefelwasserstoff separiert werden. Dabei konnte diese Masse mit dem erfindungsgemäßen Beispiel bereits nach 38 min erreicht werden, wohingegen bei den Vergleichskörpern 57 min erforderlich waren, was auch eine erhöhte Separationswirkung nachweist, also aus einem Gasgemisch nicht nur schneller sondern auch eine größere Menge Schwefelwasserstoff separiert werden kann und eine höhere Reinheit eines so behandelten Gasgemisches zu verzeichnen ist.

Vergleicht man nun den zeitlichen Verlauf der Schwefelwasserstoffsauflnahme an den Vergleichskörpern und den erfindungsgemäßen Körpern bis zum Erreichen von 50 % als $v_1=10,3 \text{ mg/g*min}$ beim Vergleichsbeispiel und $v_1= 11,9 \text{ mg/g*min}$ beim erfindungsgemäßen Beispiel und nach Erreichen dieser 50 % bis hin zur Sättigung $v_2=5,1 \text{ mg/g*min}$ (Vergleich) und $v_2=10,5 \text{ mg/g*min}$ (Erfindung), so ergibt das Verhältnis v_2/v_1 für die Vergleichskörper 0,5 und die erfindungsgemäßen Körper einen Wert von 0,88, was das gleichmäßige Separationsverhalten weiter belegt.

Es kann also gleichmäßiger und näher bis an die Sättigungsgrenze separiert werden, ohne den Reinheitsgrad des behandelten Gasgemisches deutlich zu verschlechtern.

Patentansprüche

1. Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass der für die Separation aktive Bereich des
Körpers aus einer porösen Schale gebildet ist.
2. Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Schale mindestens einen Hohlraum oder
mindestens einen für die Separation inaktiven
Kern allseitig umschließt.
3. Körper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
15 zeichnet, dass die äußere Oberfläche des Körpers
sphärisch gekrümmt ist.
4. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale aus einem Metal-
loxid, einem Metalloxidgemisch gebildet ist oder
ein solches Metalloxid enthalten ist.
15
5. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
20 gekennzeichnet, dass die Schale aus einem Carbo-
nat gebildet ist oder ein solches Carbonat ent-
halten ist.
6. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
25 gekennzeichnet, dass die Schale ein Molekular-
sieb bildet.
7. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 6,
dadurch gekennzeichnet dass die Schale aus einem
Zeolith gebildet ist oder ein Zeolith enthalten
ist.
30
8. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, dass die Schale eine maximale

Dicke von 8 mm aufweist.

9. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale aus ZnO gebildet ist oder zumindest ZnO enthält.

5 10. Körper nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich bis zu 10 Masse-% SiO₂ enthalten sind.

10 11. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schale aus BaCO₃ gebildet ist oder BaCO₃ enthält.

12. Körper nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er einen Aussendurchmesser im Bereich zwischen 1 bis 15 mm aufweist.

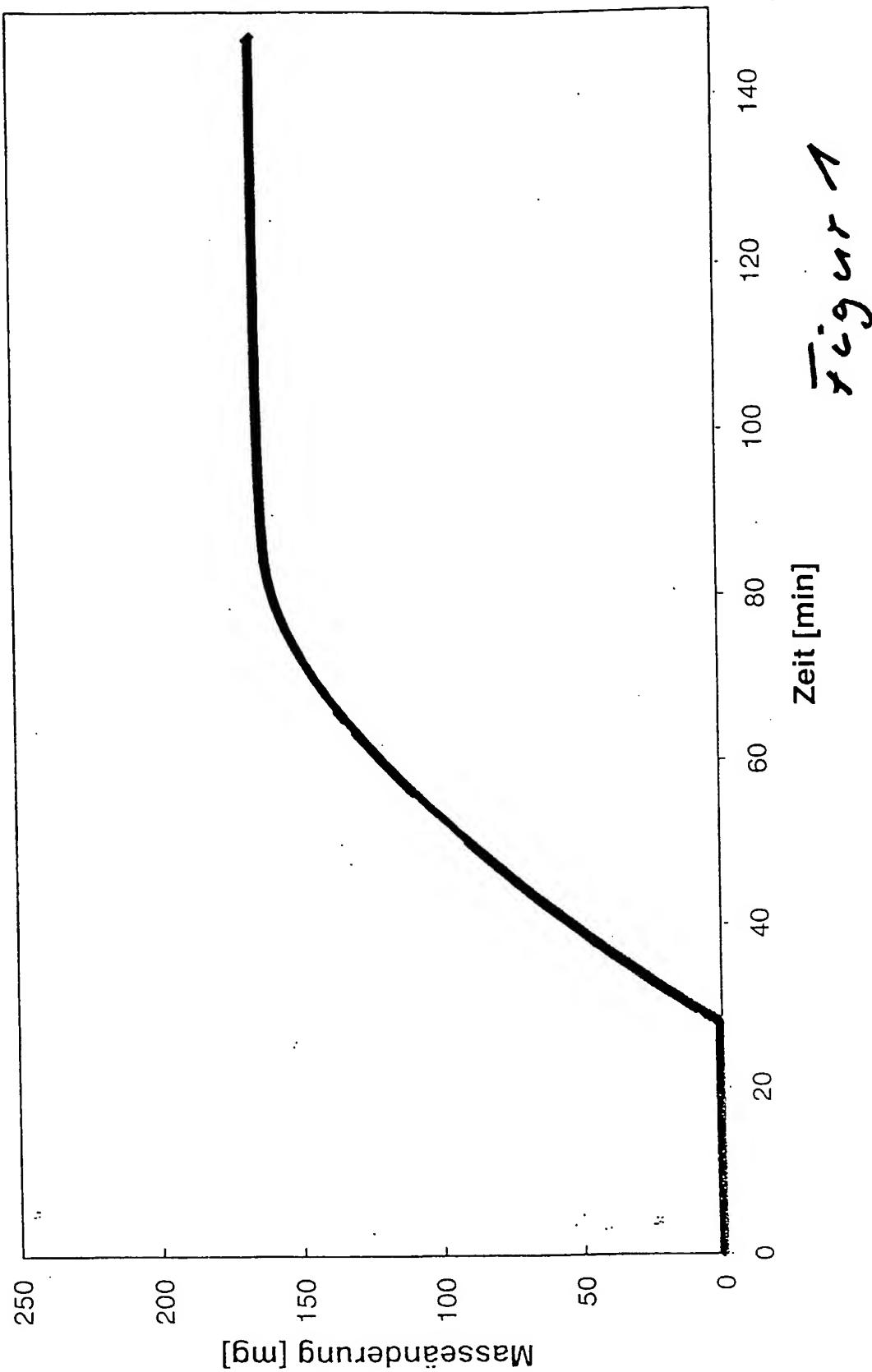
15 13. Vorrichtung zur Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente unter Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Behälter mindestens ein aus einer Schüttung von Körpern gebildetes Bett, durch das das Gasgemisch zur Separation geführt ist, vorhanden ist.

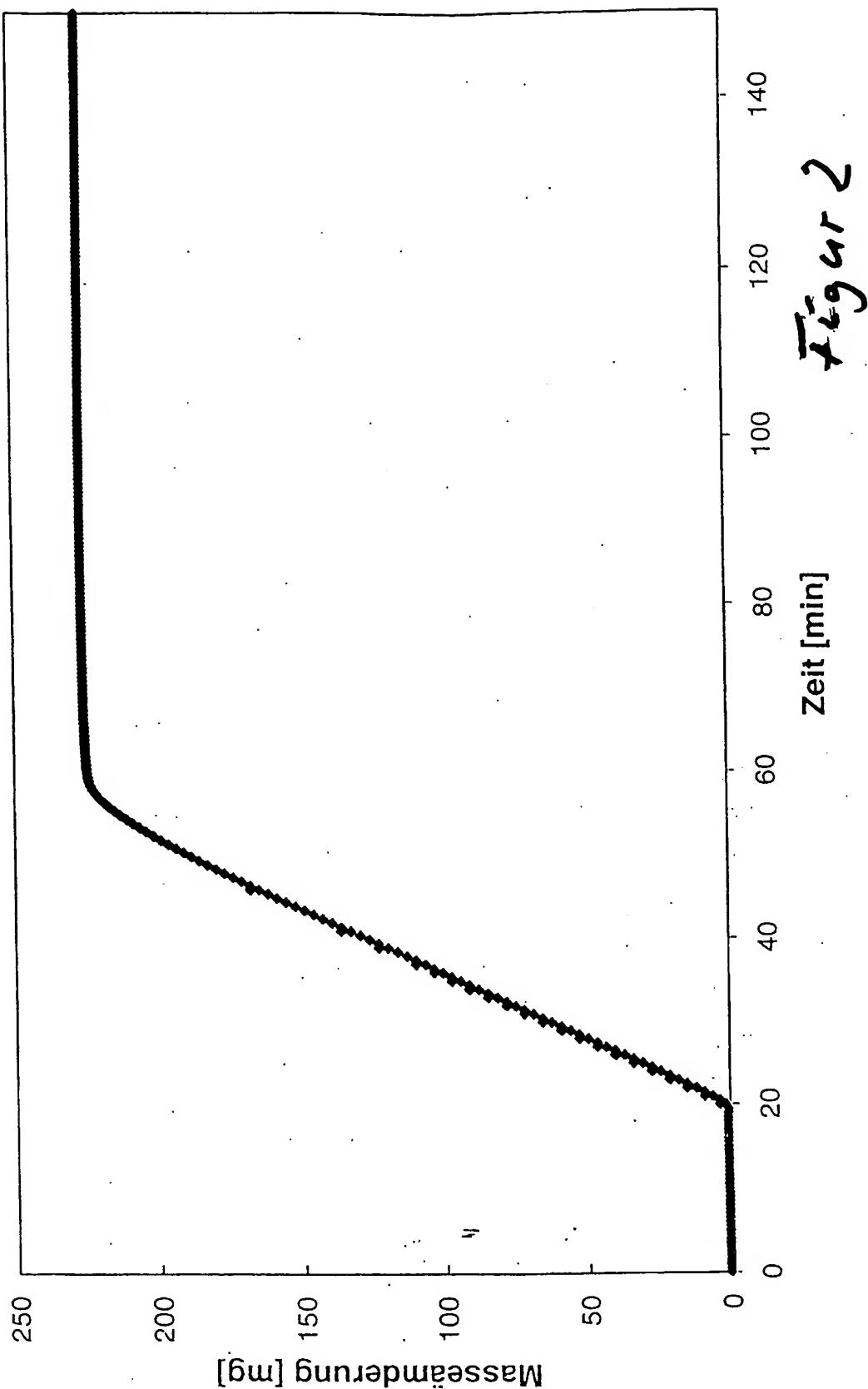
20 14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Behälter parallel zueinander angeordnet und das Gasgemisch alternierend durch jeweils mindestens einen der Behälter geführt ist.

25 15. Vorrichtung zur Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente unter Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Körper ein Wirbel-, Fluid- oder bewegtes Bett, durch das das Gasgemisch geführt ist, bilden.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass zur Regeneration der Körper alternierend zum Gasgemisch ein Wasser enthaltendes Fluid durch das/die Bett(en) eines Behälters geführt ist.
5
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Behälter mehrere aus Körpern gebildete Betten vorhanden sind.
- 10 18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in den Betten Körper mit unterschiedlichen Aussendurchmessern vorhanden sind.
- 15 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Bett(en) beheizbar ist/sind.
20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in dem/den Bett(en) ein katalytisch wirkender Stoff vorhanden ist.
- 20 21. Vorrichtung nach Anspruch 20, der katalytisch wirkende Stoff auf der Oberfläche von im/in Bett(en) enthaltenen Körpern aufgebracht ist.
22. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Reinigung von Kohlenwasserstoffe enthaltenden Rohgasen.
25
23. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Separation von Schwefelverbindungen.
24. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Separation von Stickstoff oder Stickoxiden.
30

25. Verwendung von Körpern nach einem der Ansprüche 1 bis 12 in einem Druck-Wechsel-Adsorptions-Prozess.





(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Mai 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/040259 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B01J 20/04, 20/06, 20/28, 20/32, B01D 53/02, 53/047

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/04158

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. November 2002 (06.11.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 55 643.8 8. November 2001 (08.11.2001) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): IPC PROCESS CENTER GMBH [DE/DE]; Grunaer Weg 26, 01277 Dresden (DE). FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, 80636 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BRETSCHNEIDER, Frank [DE/DE]; An den Folgen 15, 01465 Liegau-Augustusbad (DE). VAN LOOKEREN, Constant [NL/NL]; N. Houdringelaan 20, NL-3277 BR Bilthoven (NL). NEBELUNG, Manfred [DE/DE]; Prellerstrasse 4, 01309 Dresden (DE). KLEMM, Hagen [DE/DE]; Eigenheimstrasse 18B, 01217 Dresden (DE).

(74) Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;
Gostritzer Strasse 61-63, 01217 Dresden (DE).

(54) Title: BODY FOR ISOLATING A CONSTITUENT CONTAINED IN A GAS MIXTURE

(54) Bezeichnung: KÖRPER FÜR DIE SEPARATION EINER IN EINEM GASGEMISCH ENTHALTENEN KOMPONENTE

(57) Abstract: The invention concerns a body for isolating a constituent contained in a gas mixture, the gas mixtures may be crude gases containing hydrocarbons such as natural gas, or exhaust gases. The invention is characterized in that the bodies used are designed to enable isolation of constituents of gas mixtures, for long periods of time, with approximately constant efficiency. Therefore, inventive body has, for achieving isolation, active zones in the form of a porous shell. Said bodies having a porous shell can be installed in a device, and, inside a container can be provided at least a bed formed by a supply of said bodies, through which the gas mixture passes to enable isolation of the unwanted constituent. The invention is particularly advantageous for isolating sulphur compounds contained in gas mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Körper für die Separation einer in einem Gasgemisch enthaltenen Komponente. Dabei kann es sich bei den Gasgemischen beispielsweise um Kohlenwasserstoffe enthaltende Rohgase, wie Erdgas oder auch um Abgas handeln. Gemäß der gestellten Aufgabe sollen mit den erfundungsgemäßen Körpern Komponenten aus Gasgemischen über größere Zeiträume mit annähernd konstanter Leistung separiert werden können. Dabei weist der erfundungsgemäße Körper für die Separation aktive Bereiche, die aus einer porösen Schale gebildet sind, auf. Diese eine poröse Schale aufweisenden Körper können in einer Vorrichtung eingesetzt werden und innerhalb eines Behälters mindestens ein aus einer Schüttung dieser Körper gebildetes Bett vorhanden sein, durch das das Gasgemisch zur Separation der unerwünschten Komponenten geführt wird. Die Erfindung ist insbesondere vorteilhaft für die Separation von Schwefelverbindungen aus Gasgemischen geeignet.

WO 03/040259 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/04158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	B01J20/04	B01J20/06	B01J20/28	B01J20/32	B01D53/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 080 771 A (BOC GROUP INC) 7 March 2001 (2001-03-07) the whole document ---	1-4, 6-9, 12-15, 17, 19, 24, 25
X	US 4 793 980 A (L. B. TOROBIN) 27 December 1988 (1988-12-27) the whole document ---	1-4, 8, 12, 13, 15, 20-24
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 075667 A (SANGYO SHINKO KK; OSAKA SEITETSU KK), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract --- -/-	1-3, 6, 7, 13

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

16 May 2003

Date of mailing of the International search report

27/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 02/04158

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22 December 2000 (2000-12-22) the whole document ----	1-3,6-8, 12,13, 22-25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200135 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2001-331336 XP002236551 & JP 2001 009271 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 16 January 2001 (2001-01-16) abstract ----	5,11
A	US 6 150 300 A (P KHARE GYANESH) 21 November 2000 (2000-11-21) the whole document -----	9,10,22, 23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/04158

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1080771	A	07-03-2001	US	6284021 B1	04-09-2001
			AU	5500100 A	15-03-2001
			EP	1080771 A1	07-03-2001
			JP	2001113115 A	24-04-2001
US 4793980	A	27-12-1988	US	4548196 A	22-10-1985
			CA	1200355 A1	11-02-1986
			US	5212143 A	18-05-1993
			US	5225123 A	06-07-1993
			US	4671909 A	09-06-1987
			US	4777154 A	11-10-1988
			US	5397759 A	14-03-1995
			CA	1149170 A1	05-07-1983
			CA	1150017 A1	19-07-1983
			CA	1126033 A1	22-06-1982
			CA	1135466 A1	16-11-1982
			CA	1150055 A2	19-07-1983
			CA	1171284 A2	24-07-1984
			CA	1169211 A2	19-06-1984
			DE	2950447 T0	15-01-1981
			DE	2954563 C2	20-09-1990
			EP	0016818 A1	15-10-1980
			EP	0015293 A1	17-09-1980
			EP	0018410 A1	12-11-1980
			EP	0020530 A1	07-01-1981
			EP	0080078 A2	01-06-1983
			EP	0226738 A1	01-07-1987
			GB	2048847 A ,B	17-12-1980
			GB	2042963 A ,B	01-10-1980
			GB	2050345 A ,B	07-01-1981
			GB	2042071 A ,B	17-09-1980
			GB	2082190 A ,B	03-03-1982
			GB	2083099 A ,B	17-03-1982
			GB	2081877 A ,B	24-02-1982
			GB	2112769 A ,B	27-07-1983
			GB	2113668 A ,B	10-08-1983
			GB	2112923 A ,B	27-07-1983
			GB	2111971 A ,B	13-07-1983
			JP	1758451 C	20-05-1993
			JP	3115130 A	16-05-1991
			JP	4046910 B	31-07-1992
			JP	1657967 C	21-04-1992
			JP	2258650 A	19-10-1990
			JP	3024413 B	03-04-1991
			JP	55500614 T	04-09-1980
			JP	62053221 B	09-11-1987
			WO	8000438 A1	20-03-1980
			WO	8000426 A1	20-03-1980
			WO	8000439 A1	20-03-1980
			WO	8000695 A1	17-04-1980
			US	4303061 A	01-12-1981
			US	4303432 A	01-12-1981
			US	4303433 A	01-12-1981
			US	4637990 A	20-01-1987
JP 09075667	A	25-03-1997	WO	9710051 A1	20-03-1997
FR 2794993	A	22-12-2000	FR	2794993 A1	22-12-2000

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 02/04158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2001009271	A 16-01-2001	NONE	
US 6150300	A 21-11-2000	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04158

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7	B01J20/04	B01J20/06	B01J20/28	B01J20/32	B01D53/02
						B01D53/047

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7	B01J	B01D
-------	------	------

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 080 771 A (BOC GROUP INC) 7. März 2001 (2001-03-07)	1-4, 6-9, 12-15, 17, 19, 24, 25
	das ganze Dokument ---	
X	US 4 793 980 A (L. B. TOROBIN) 27. Dezember 1988 (1988-12-27)	1-4, 8, 12, 13, 15, 20-24
	das ganze Dokument ---	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31. Juli 1997 (1997-07-31) & JP 09-075667 A (SANGYO SHINKO KK; OSAKA SEITETSU KK), 25. März 1997 (1997-03-25) Zusammenfassung ---	1-3, 6, 7, 13
		-/-

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	
P Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist	
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
16. Mai 2003	27/05/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Hilgenga, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04158

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR 2 794 993 A (AIR LIQUIDE) 22. Dezember 2000 (2000-12-22) das ganze Dokument ---	1-3, 6-8, 12, 13, 22-25
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 200135 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E36, AN 2001-331336 XP002236551 & JP 2001 009271 A (NISSAN MOTOR CO LTD), 16. Januar 2001 (2001-01-16) Zusammenfassung ---	5, 11
A	US 6 150 300 A (P KHARE GYANESH) 21. November 2000 (2000-11-21) das ganze Dokument ---	9, 10, 22, 23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1080771	A	07-03-2001	US	6284021 B1	04-09-2001
			AU	5500100 A	15-03-2001
			EP	1080771 A1	07-03-2001
			JP	2001113115 A	24-04-2001
US 4793980	A	27-12-1988	US	4548196 A	22-10-1985
			CA	1200355 A1	11-02-1986
			US	5212143 A	18-05-1993
			US	5225123 A	06-07-1993
			US	4671909 A	09-06-1987
			US	4777154 A	11-10-1988
			US	5397759 A	14-03-1995
			CA	1149170 A1	05-07-1983
			CA	1150017 A1	19-07-1983
			CA	1126033 A1	22-06-1982
			CA	1135466 A1	16-11-1982
			CA	1150055 A2	19-07-1983
			CA	1171284 A2	24-07-1984
			CA	1169211 A2	19-06-1984
			DE	2950447 T0	15-01-1981
			DE	2954563 C2	20-09-1990
			EP	0016818 A1	15-10-1980
			EP	0015293 A1	17-09-1980
			EP	0018410 A1	12-11-1980
			EP	0020530 A1	07-01-1981
			EP	0080078 A2	01-06-1983
			EP	0226738 A1	01-07-1987
			GB	2048847 A ,B	17-12-1980
			GB	2042963 A ,B	01-10-1980
			GB	2050345 A ,B	07-01-1981
			GB	2042071 A ,B	17-09-1980
			GB	2082190 A ,B	03-03-1982
			GB	2083099 A ,B	17-03-1982
			GB	2081877 A ,B	24-02-1982
			GB	2112769 A ,B	27-07-1983
			GB	2113668 A ,B	10-08-1983
			GB	2112923 A ,B	27-07-1983
			GB	2111971 A ,B	13-07-1983
			JP	1758451 C	20-05-1993
			JP	3115130 A	16-05-1991
			JP	4046910 B	31-07-1992
			JP	1657967 C	21-04-1992
			JP	2258650 A	19-10-1990
			JP	3024413 B	03-04-1991
			JP	55500614 T	04-09-1980
			JP	62053221 B	09-11-1987
			WO	8000438 A1	20-03-1980
			WO	8000426 A1	20-03-1980
			WO	8000439 A1	20-03-1980
			WO	8000695 A1	17-04-1980
			US	4303061 A	01-12-1981
			US	4303432 A	01-12-1981
			US	4303433 A	01-12-1981
			US	4637990 A	20-01-1987
JP 09075667	A	25-03-1997	WO	9710051 A1	20-03-1997
FR 2794993	A	22-12-2000	FR	2794993 A1	22-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02/04158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2001009271	A 16-01-2001	KEINE	
US 6150300	A 21-11-2000	KEINE	